

염료감응 태양전지 기술과 전망

글 _ 박남규¹⁾, 이종호²⁾ || ¹⁾한국전자통신연구원 기반기술연구소,
²⁾한국생산기술연구원 광주연구센터
npark@etri.re.kr

1. 서 론

태양전지 (photovoltaic cell 또는 solar cell)는 광기전 효과 (photovoltaic effect)에 의해 태양빛에너지를 전기로 직접 변환시키는 전기 발생 장치이다. Photovoltaic의 photo는 빛을 의미하는 그리스어 phos로부터 유래 되었으며, volt는 볼타전지를 발명한 전기연구의 개척자 Alessandro Volta 의 이름을 따온 것이다. 따라서 photovoltaic이란 light-electricity를 의미하게 된다. 이미 우리 생활의 중요한 한 부분을 차지하고 있는 태양전지는 간단하게는 시계, 계산기 등의 전원으로 이용되며 크게는 위성 통신 등 항공 우주 분야의 전기 에너지원으로 사용된다. 최근 유가 급등, 화석연료의 고갈 위기, 이산화탄소 배출 규제 등은 태양전지와 같은 무공해 대체에너지의 필요성을 더욱 부각시키고 있다.

본 논문에서는 최근 차세대 태양전지로 각광을 받고 있는 염료감응 태양전지 (dye-sensitized solar cell) 에 대한 연구결과 및 개발 동향을 소개하고자 한다.

2 태양전지의 필요성

태양전지의 역사는 1839년 당시 19세의 프랑스 물리학자 Edmond Becquerel이 처음으로 금속 전극과 전해질로 구성된 셀이 빛에 노출될 경우 매우 적은 양의 전류가 발생된다는 광기전 효과를 발견하면서부터 시작된다.¹⁾ 이후 1954년 AT&T 벨 연구소의 Chapin, Fuller, Pearson에²⁾ 의하여 처음으로 결정성 실리콘 물질을 이용하여 4.5%의 에너지 변환 효율을 갖는 실용 가능한 태양

전지가 개발되면서 본격적인 고효율 태양전지 개발의 서막이 시작되었다.

석유에 의존하던 1970년대 초 까지만 해도 태양전지는 먼 미래의 에너지원으로 그 중요성을 실감하지 못했지만, 1973년 과 1979년 두 차례의 오일 쇼크는 태양전지의 중요성을 한층 부각시키는 계기가 되었다. 현재 많은 석유 회사 들이 태양전지 연구개발 및 생산에 참여하고 있는 이유도 이러한 데서 연유한 것이다. 1990년 초 대두되었던 이산화탄소에 의한 온실효과의 심각성과 1997년 일본 교토에서 지구 온실화 방지를 위한 이산화탄소 발생량의 규제를 위한 교토의정서 (Kyoto Protocol)는 그린 에너지의 필요성과 함께 태양전지의 상용화를 가속화하는 계기가 되었으며, 2005년 교토의정서의 발효는 태양전지 시장의 확대를 촉발하는 계기로 작용하게 되었다. 1950-60년대 태양전지가 단순히 미래 에너지원으로 생각 되었다면, 21세기 들어와서는 주 에너지원의 하나로 태양전지의 중요성이 부각 되고 있음에 의심의 여지가 없다.

3. 태양전지의 종류와 작동원리

태양전지는 Fig. 1에서와 같이 구성하는 물질에 따라 실리콘, 화합물반도체와 같은 무기소재로 이루어진 태양전지, 나노결정 산화물 입자 표면에 염료가 흡착된 염료 감응형 태양전지 (dye-sensitized solar cell), 그리고 유기 분자 (donor-acceptor)로 이루어진 태양전지로 나눌 수 있다. 또한 태양전지의 셀 구조에 따라서는 반도체 pn 접합형 과 반도체/액체 광전기화학형 (photoelectrochemical) 태양전지로 나눌 수 있다. 염료감응형 태양전지는 광전기

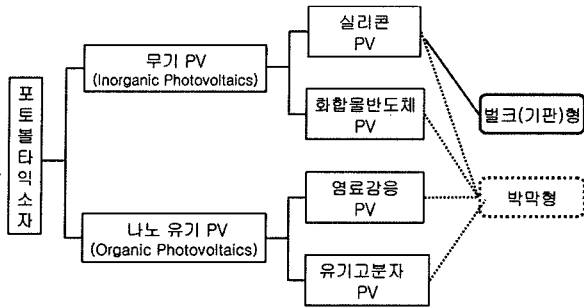


Fig. 1. 태양전지 (Photovoltaics; PV) 종류: 무기 PV와 나노 유기 PV.

화학형에 속하며, 유기분자형은 pn 접합형과 유사하다.

4. 염료감응 태양전지

반도체 접합 태양전지와는 달리 광합성 원리를 이용한 고효율의 광전기화학적 태양전지가 최근 소개되었다. 1991년 스위스 Grätzel 그룹에서 보고한 염료감응 나노입자 산화물 광전기화학 태양전지는³⁾ 에너지 변환 효율이 비정질 실리콘 태양전지에 버금가는 높은 에너지 변환 효율과 함께 매우 저렴한 제조단가로 인하여 연구계 및 산업계의 비상한 관심을 모으고 있다.

Fig. 4는 염료감응 태양전지의 작동 원리 및 셀 구조를 보여주고 있다. 표면에 염료 분자가 화학적으로 흡착된 n-형 나노입자 반도체 산화물 전극에 태양 빛 (가시광선)이 흡수되면 염료분자는 전자-홀 쌍을 생성하며, 전자는 반도체 산화물의 전도띠로 주입된다. 반도체 산화물 전극으로 주입된 전자는 나노입자간 계면을 통하여 투명 전도성

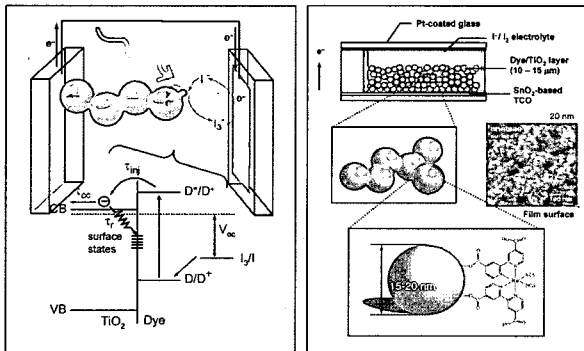


Fig. 2. 염료감응 태양전지 작동원리(왼쪽) 및 셀 구조(오른쪽).

막으로 전달되어 전류를 발생 시키게 된다. 염료 분자에 생성된 홀은 산화-환원 전해질에 의해 전자를 받아 다시 환원되어 염료감응 태양전지 작동 과정이 완성 된다.⁴⁾

빛 에너지를 흡수한 루테튬계 염료는 바닥상태 (ground state)에서 들뜬상태 (excited state)로 전이 ($d \rightarrow \pi^*$ transition)한 후 두 가지 과정을 거쳐 전자주입이 이루어진다: 열화 되지 않은 단일항 들뜬상태 (nonthermalized singlet excited state S^*) 로 부터 반도체 전도띠로 전자 주입 되는 과정과 내부 진동-이완 과정을 거쳐 삼중항 들뜬상태 (triplet excited state T^*)로 이동된 열화전자 (thermalized electron)가 주입되는 과정.⁵⁾ 이때 전자주입 (τ_{inj})은 펨토초 내지 피코초의 매우 빠른 속도로 주입되며, 산화된 염료는 수 나노초 내에 재생된다.⁶⁾ 반면 전자가 표면상태 (surface state)를 거쳐 전해질로 손실되는 재결합 (recombination 또는 back reaction) 속도 (τ_r)는 마이크로-밀리초로 다소 느리기 때문에 대부분의 광전자는 반도체 전도띠로 주입되어 전자전달에 참여하여 광-전기 에너지 변환효율이 우수하며, 아울러 장기 안정성 또한 우수함이 실험적으로 증명되었다.⁷⁾

5. 염료감응 태양전지의 장기안정성

염료감응 태양전지의 장기 안정성을 확인하기 위하여

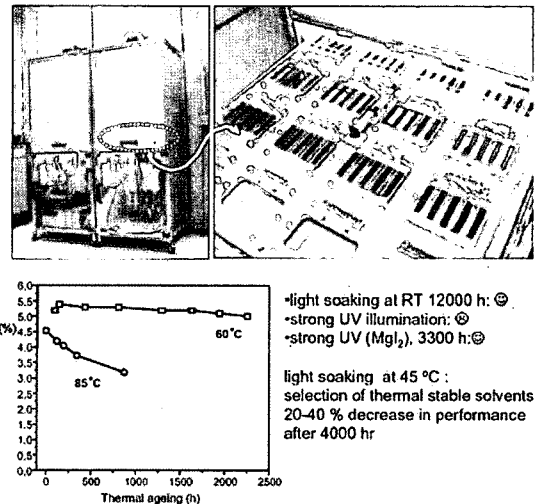


Fig. 3. 네덜란드 ECN에서 측정된 염료감응 태양전지 (액체전해질형)의 장기안정성 테스트 장치와 결과.

인공 빛 (1 태양조건) 하에서 태양전지 셀을 노출시켜 측정한 결과 UV 차단 하에서 12,000 시간 안정적임을 확인하였다. 이러한 실험 결과는 15년 정도 실외에 노출시킨 효과와 같다. 따라서, 현재까지의 실험 결과에 의하면 최소 15년 이상의 장기안정성이 보장되는 태양전지로 평가되고 있다. 온도 의존성에 대해서는 섭씨 60도에서는 안정한 것으로 나타났다.

6. 염료감응 태양전지 연구동향

염료감응형 태양전지는 Fig. 4에서와 같이 화학, 물리, 재료 등 다양한 기술분야가 융합되어 있다. 염료감응 PV를 구성하는 나노소재 핵심 요소 기술 분야별 동향을 분석하였다.

나노결정 소재 및 전극구조: 염료를 흡착할 수 있는 전극 소재는 밴드갭 에너지가 큰 반도체 나노결정 (직경 15 -20 nm) 산화물을 사용한다. 입자의 크기가 수 나노미터 이하로 지나치게 작게 되면 염료 흡착량은 증가하지만, 반면 표면상태 수가 증가하여 재결합 자리를 제공하게 되는 단점도 가지고 있다. 따라서 입자크기 (size), 형상 (morphology), 결정성 (crystallinity) 그리고 표면상태 (surface state) 를 제어하는 기술에 대해 연구가 주를 이루고 있다.

염료: 염료감응형 PV에 사용되는 염료는 루테늄계 유기금속화합물, 유기화합물 그리고 InP, CdSe 등의 양자점

무기화합물이 사용된다. 염료감응 태양전지용 염료가 갖춰야 할 조건은 첫째 가시광선 전영역의 빛을 흡수할 수 있어야 하며, 둘째 나노산화물 표면과 견고한 화학결합을 이루고 있어야 하며, 셋째 열 및 광학적 안정성을 지니고 있어야 한다. 지금까지 알려진 염료 중에는 루테늄계 유기금속화합물이 가장 우수한 것으로 보고되고 있다.

전해질 및 홀 전도체: 염료감응 PV용 전해질은 요오드계 산화-환원 종으로 구성되어 있다. 전해질의 매질은 acetonitrile 과 같은 액체 또는 PVdF와 같은 고분자가 사용될 수 있다. 액체형의 경우 산화-환원 이온 종이 매질 내에서 신속하게 움직여 염료의 재생을 원활하게 도와주기 때문에 높은 에너지변환 효율이 가능하지만, 전극간의 접합이 완벽하지 못할 경우 누액의 문제를 가지고 있다. 반면 고분자를 매질로 채택할 경우에는 누액의 염려는 없지만 산화-환원 종의 움직임이 둔화되어 에너지변환 효율에 나쁜 영향을 줄 수 있다. 따라서 고분자 전해질을 사용할 경우에는 산화-환원 이온 종이 매질 내에서 신속하게 전달될 수 있도록 설계하는 것이 필요하다.

광전자 전달: 염료분자에 의한 생성된 광전자는 나노 입자 반도체로 주입되고, 반도체 계면을 통하여 확산되고 전도성 전극으로 수집된다. 전도성 전극으로 전자가 이동할 때 표면상태에 전자가 잡혀 전해질로 흘러가는 재결합 과정에 의한 전자의 손실도 예상된다. 전하수집 속도상수는 단색광 레이저를 이용한 분광학적인 방법으로 구할 수 있다.

전도성 기판: 투명전도성 기판으로 사용되는 물질은 F-doped SnO₂ (FTO), Sn-doped In₂O₃ (ITO), ZnO 등 다양하다. 나노 PV용 투명전도성 기판이 가져야 할 조건은 투명도가 매우 뛰어나면서 면저항이 매우 낮아야 한다. 또한 나노소재의 접착성을 좋게 하기 위하여 적절한 haze 를 가져야 한다.

7. 염료감응 유기태양전지 산업동향

염료감응 태양전지의 상용화 추진은 유럽은 INAP, Solaronix, ECN, 프라운호프연구소 등에서, 호주는 STI (sustainable technologies international) 가 주도하고 있으

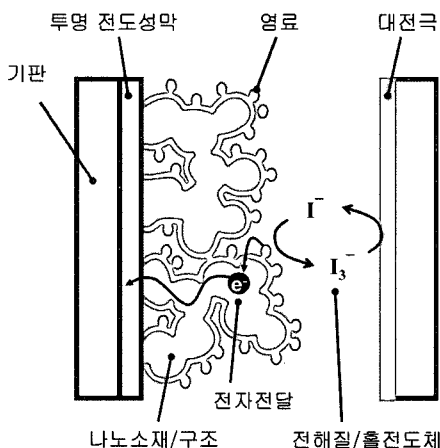


Fig. 4. 소재별 나노 염료감응 태양전지 요소기술.

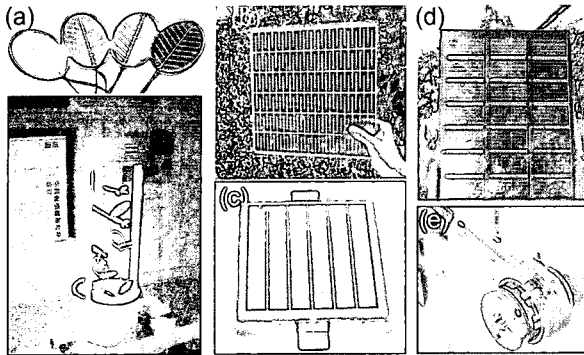


Fig. 5. (a) ASIN/TOYOTA (일본)의 나뭇잎 모양의 컬러 나노 PV, (b) 프라운호퍼(독일) 연구소의 나노 PV 모듈, (c) FUJIKURA (일본)의 대면적 나노 PV 셀, (d) STI (호주) 나노 염료감응 PV 윈도우, (e) Konarka (미국)의 roll-to-roll 플라스틱 나노 PV 공정.

며, 미국은 Konarka, Dupont, GE 등에서 진행 중이다. 이중 STI는 연간 0.5 MW 규모의 라인을 갖추고 호주정부 지원 아래 시범설치 단지를 조성하고 있다.

일본에서는 색소증감형 태양전지라는 명칭으로 염료 감응형 태양전지의 상용화 기술개발이 활발하게 추진되고 있으며, 2010년 이내에 염료감응 태양전지의 실용화가 이루어질 전망이다. 염료감응 태양전지 개발에 참여하고 있는 주요 기업으로는 샤프, 도시바, 도요타, 후지쿠라 등이다. Fig. 6은 다양한 형태의 염료감응 태양전지 개발 시제품이다.

국내의 경우 아직 상품화를 목표로 개발하는 기업은 없으나, 대기업에서 연구개발에 높은 관심을 보이고 있

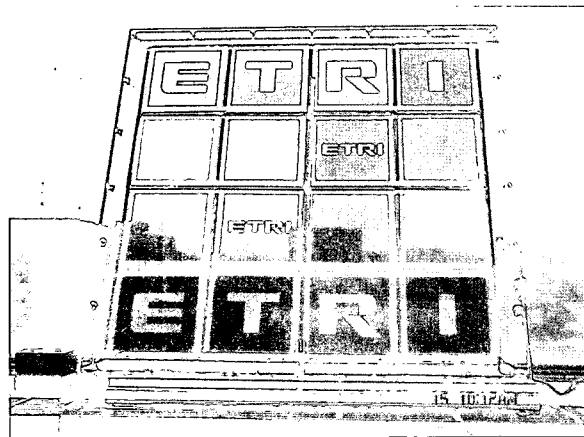


Fig. 6. 스크린 프린트법으로 제작된 ETRI-투명 컬러 태양전지 창.

으며, 일부 기업에서는 탐색 연구를 수행 중이다. 국가 출연연구 기관의 경우 ETRI (한국전자통신연구원)에서 염료감응 태양전지 연구를 선도하고 있으며, KIST, KRICT, KERI 등에서도 활발한 연구개발을 수행하고 있다. Fig. 6은 ETRI에서 개발한 투명 염료감응 태양전지 모듈이다.

8. 기술개발 및 시장 전망

현재 태양전지는 고가이기 때문에 보다 범용적인 목적에 부합하기 위해서는 저가의 태양전지 개발이 필요하다. 실리콘 물질을 이용할 경우 고가의 단결정 대신 저가의 다결정 및 비정질 실리콘 태양전지 개발에 관심을 가지고 연구 개발이 진행되고 있다. 하지만 다결정이나 비정질 경우 에너지 변환 효율이 단결정에 비해 매우 낮은 것이 흠이다. 따라서 이러한 문제를 해결하기 위하여, 즉 높은 효율과 함께 가격을 낮추기 위하여 단결정을 박막화 하여 이를 태양전지 제조에 이용하는 연구가 진행되고 있다. 가격 면에서 현재 시판되는 단결정 실리콘 태양전지는 제조단가가 약 4-5\$/Wp 이상으로 비싼 편이다. 비정질 실리콘의 제조단가 또한 공공전기 요금 수준인 1\$/Wp 이하 수준으로 맞추어야 하는 상황을 만족시키지는 못하고 있다. 따라서 제조단가를 대폭 절감하기 위해서는 값싼 원재료를 사용하는 유기계 태양전지 또는 염료감응 태양전지의 개발에 초점이 맞추어지고 있다.

태양전지 주요 시장으로는 인공위성(Satellites), 오지 산업용(Remote Industrial), 통신(Telecommunications), 용수(Water Pumping), 오지주거지역(Remote communities), 가정용주택(Solar Home Systems), 기타주변기기(계산기, 시계, 팬, 장난감, 배터리 등) 등이다. 이중 통신관련 분야(이동통신, 위성통신 등)에 태양전지가 가장 많이 이용되고 있다. 제조사별 세계시장 점유율(2000년 기준)을 살펴보면 일본의 코세라(Kyocera)와 샤프(Sharp)가 전세계 시장의 30%를 점유하고 있으며, 영국의 BP Solar 가 약 15% 점유하고 있다. 국가별 연간 태양전지 선적 실적(2000년 기준)은 일본(40%), 미국(30%), 유럽(23%), 기타국가(7%) 순이다. 세계시장 규모를 분석한 결과

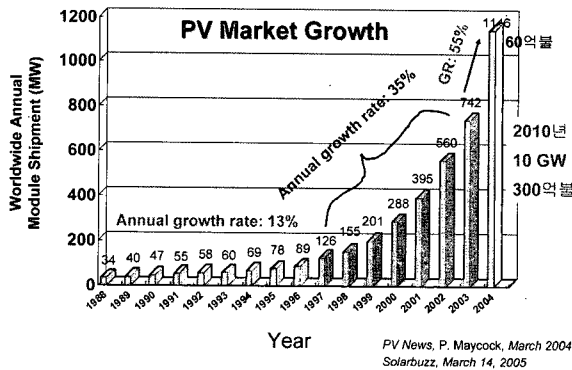


Fig. 7. 태양전지 세계시장 규모

1995년 - 2000년 사이 년 평균 29% 성장세를 보였으며, 1999년은 전년도에 비해 30% 증가했고, 2000년은 1999년에 비해 무려 43% 급성장 추세였다. 설치 형태로는 전력연계형 (grid-connected)이 독립형 (stand-alone) 보다 상대적으로 큰 폭의 성장세를 보이고 있다.

태양전지 시장규모는 2004년에 1 기가와트 생산에 약 60억불의 시장이 형성되었으며, 이는 전년대비 55% 급성장 결과이다. 매년 40% 이상의 급성장을 고려할 경우 2010년에는 10 GW 이상 생산에 약 300억불의 시장이 예상된다(Fig. 7).⁸⁾

9. 염료감응 태양전지 기술개발 과제

염료감응 나노결정 태양전지가 1991년 발표될 때만 하여도 당시 실리콘 태양전지 가격의 1/5 수준이었다. 실리콘 태양전지는 이후 생산 및 판매의 증가로 가격이 지속적으로 하락하였다. 따라서 2003년 현재 염료감응 태양전지는 실리콘 태양전지의 1/3 - 1/2 수준이다 (염료감응 태양전지 모듈 효율이 6% 일때 실리콘 태양전지의 1/2 수준이며, 9% 일때 1/3 수준임). 이것은 염료감응 태양전지 시장이 아직 형성되지 않았음에도 불구하고 여전히 가격경쟁력이 우수하다는 것을 입증하는 것이다. 또한 향후 시장이 형성될 경우 염료감응 태양전지의 경제적 가치가 높음을 시사하고 있다. 염료감응 태양전지에 대한 국가 기술력 제고와 상품개발을 위해서 조속한 인력 및 시설인프라 구축과 정부 및 기업의 과감한 투자가 필요한 시점이다.

염료감응 태양전지 기술의 국제경쟁력을 확보하기 위해서는 다음과 같은 연구분야에 주력하여야 할 필요가 있다.

- (1) 새로운 염료의 설계, 합성 및 평가 기술개발
- (2) 비산화물계 반도체 나노 신소재 개발
- (3) 염료감응 태양전지 제조공정 기술개발
- (4) 투명전도성 기관 개발

이 외에도 국외에 비해 상대적으로 약한 전하분리 및 이동에 관한 광전변환 특성 평가 기초연구 분야도 도의 시해서는 안 될 것으로 보인다.

참고문헌

1. <http://www.eren.doe.gov/pv/history.html>.
2. D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, *J. Appl. Phys.* **25**, 676 (1954).
3. B. O'Regan, M. Gratzel, A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films, *Nature*, **353**, 737 (1991).
4. M. K. Nazeeruddin, A. Kay, R. Humpbry-Baker, E. Miiller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Gratzel, Conversion of Light to Electricity by cis-XzBis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) Charge-Transfer Sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on Nanocrystalline TiO₂ Electrodes, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6382 (1993).
5. (a) G. Benkö, J. Kallioinen, J. E. I. Korppi-Tommola, A. P. Yartsev, V. Sundstrom. Photoinduced Ultrafast Dye-to-Semiconductor Electron Injection from Nonthermalized and Thermalized Donor States, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 489 (2002). (b) J. B. Asbury, R. J. Ellingson, H. N. Ghosh, S. Ferrere, A. J. Nozik, T. Lian, Femtosecond IR Study of Excited-State Relaxation and Electron-Injection Dynamics of Ru(dcbpy)₂(NCS)₂ in Solution and on Nanocrystalline TiO₂ and Al₂O₃ Thin Films, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 3110 (1999).
6. Y. Tachibana, J. E. Moser, M. Gratzel, D. R. Klug, J. R. Durrant, Subpicosecond Interfacial Charge Separation in Dye-Sensitized Nanocrystalline Titanium Dioxide Films, *J. Phys. Chem.*, **100**, 20056 (1996).
7. A. Hinsch, J. M. Kroon, R. Kern, I. Uhlendorf, J. Holzbock, A. Meyer, J. Ferber, Long-Term Stability of Dye-Sensitised Solar Cells, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, **9**, 425 (2001).
8. Solarbuzz report, 2005.

●● 박남규



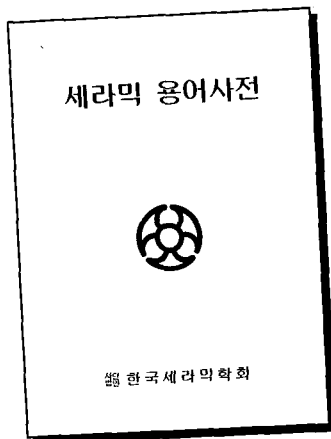
- 1988년 서울대학교 화학교육과(학사)
- 1992년 서울대학교 화학과(석사)
- 1995년 서울대학교 화학과(박사)
- 1996년-1997년 ICMCB-CNRS (프랑스 응축상 물질연구소) Post-Doc
- 1997년-1999년 NREL (미국 국립에너지 연구소) 연구원
- 2000년-현재 한국전자통신연구원 책임연구원

●● 이종호



- 1982-1986 전남대학교 무기재료공학과(학사)
- 1986-1988 전남대학교 무기재료공학과(석사)
- 1990-1996 전남대학교 무기재료공학과(박사)
- 2002 일본 동북대학 재료가공(박사)
- 1999-2003 일본 동북대학 금속재료연구소 연구원
- 2003. 8부터 한국생산기술연구원 선임연구원

세라믹 용어사전 안내
(정가 ₩18,000원)



₩16,000원 판매
(학회 회원에 한하여 할인 판매)

구입을 희망하시는 분은 학회로 연락바랍니다.

연락처: 02) 584-0185